

ÜBER NEUE VERFAHREN ZUR
DARSTELLUNG VON ISOTHIOCYANATEN

Dietrich Ross



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547414_0053

ÜBER NEUE VERFAHREN ZUR
DARSTELLUNG VON ISOTHIOCYANATEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT

zu München



Vorgelegt

von

Dietrich Ross

aus

München

März 1957

1. Berichterstatter

Prof. Dr. Erich Schmidt

2. Berichterstatter

Prof. Dr. Rolf Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung

5. Juni 1957

Über neue Verfahren zur Darstellung von Isothiocyanaten

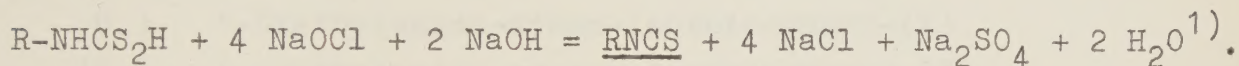
I.

Carbodiimide $R-N=C=N-R'$ mit 2 verschiedenen Kohlenstoffresten werden durch Oxydation der entsprechenden Thioharnstoffe $R-NH-CS-NH-R'$, letztere aus Isothiocyanaten und primären Aminen, erhalten.

Demnach sind Verfahren zur Darstellung von Isothiocyanaten wünschenswert, welche mühelos gute Ausbeuten gewährleisten.

II.

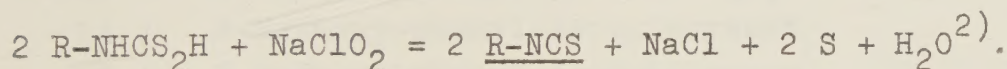
Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit-Lauge auf Ammoniumsalze N-monosubstituierter Dithiocarbamidsäuren werden Isothiocyanate in guten Ausbeuten erhalten:



Nach dieser Methode wurden die unter III B Nr. 14 - 16 erörterten Isothiocyanate dargestellt.

III.

Bemerkenswert und neuartig ist, daß auch $NaClO_2$ in alkalischem Medium zur Oxydation von Salzen N-monosubstituierter Dithiocarbaminsäuren Verwendung finden kann:



Dieses einfache Verfahren bewährt sich zur Darstellung der folgenden bekannten und unbekannten Isothiocyanate³⁾ in sehr guten Ausbeuten.

1) E. Schmidt, F. Zaller, F. Moosmüller und E. Kammerl A. 585 231 (1954). D.P. 95 20 84.

2) E. Schmidt, E. Kammerl, D. Ross und F. Zaller + A. 594 233 (1955).

3) Die zahlreichen Reihenversuche wurden in Zusammenarbeit mit den Herren E. Kammerl und F. Zaller + ausgeführt.

A. Aliphatische Isothiocyanate

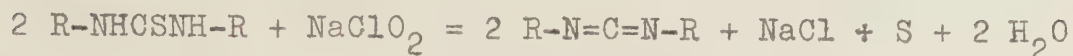
- I. Unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl- und Aralkyl-
isothiocyanate $R-N=C=S$
- 1.) Cyclohexyl-isothiocyanat
 - 2.) Isopropyl-isothiocyanat
 - 3.) n-Butyl-isothiocyanat
 - 4.) Methyl-isothiocyanat
 - 5.) 1-Phenyl-äthan-isothiocyanat-(2)
 - 6.) Phenyl-methan-isothiocyanat (Benzyl-)
- II. Äther-isothiocyanate $R-O-(CH_2)_n-N=C=S$
- 7.) 1-Methoxy-propan-isothiocyanat-(3)
 - 8.) 1-n-Butoxy-propan-isothiocyanat-(3)
- III. Basische Isothiocyanate $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N-(CH_2)_n-N=C=S$
- 9.) 1-Diäthylamino-äthan-isothiocyanat-(2)
 - 10.) 1-Diäthylamino-propan-isothiocyanat-(3)
 - 11.) 1-Diäthylamino-pentan-isothiocyanat-(4)
 - 12.) 1-Dimethylamino-cyclohexan-isothiocyanat-(4)

B. Aromatische Isothiocyanate

- I. $R-N=C=S$
- 13.) Phenyl-isothiocyanat
- II. Äther-isothiocyanate $R-O-C_6H_4-N=C=S$
- 14.) 2-Methoxy-phenyl-isothiocyanat
 - 15.) 3-Methoxy-phenyl-isothiocyanat
 - 16.) 4-Methoxy-phenyl-isothiocyanat
- III. Basische Isothiocyanate $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > N-C_6H_4-N=C=S$
- 17.) 4-Dimethylamino-phenyl-isothiocyanat
 - 18.) 3-Dimethylamino-phenyl-isothiocyanat
- IV. Phenol-isothiocyanate $HO-C_6H_4-N=C=S$
- 19.) 3-Oxy-phenyl-isothiocyanat
 - 20.) 4-Oxy-phenyl-isothiocyanat

IV.

Auch Carbodiimide und Biscarbodiimide können aus den zugehörigen Thioharnstoffen im Sinne der Gleichung:



dargestellt werden. Die Umsetzung der Thioharnstoffe mit NaClO_2 , dessen wäßrige Lösung hinreichende Mengen von Na_2CO_3 enthält, wird durch Zugabe von Kupfersalzen beschleunigt.

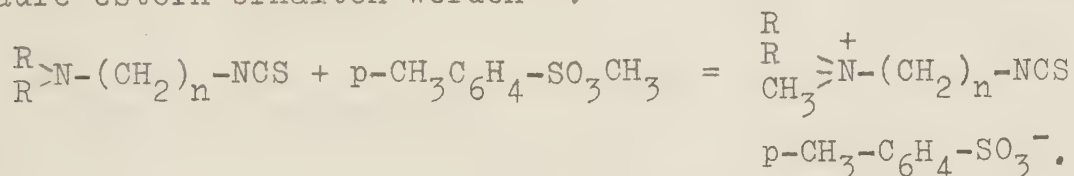
Beschrieben wird die Darstellung von

- 1.) (4-Dimethylamino-cyclohexyl-)-tert.-butyl-Carbodiimid
- 2.) Di-(4-dimethylamino-cyclohexyl-)-Carbodiimid

sowie Versuche zur Darstellung von Cyclohexan-bis-(tert.-butyl-carbodiimid) (1-4).

V.

Isothiocyanate und Carbodiimide sind in Wasser schwer bzw. unlöslich. Für die Umsetzung dieser Verbindungen in wäßrigem Medium (z.B. Carbodiimid und Cellulose oder Aminosäuren) ist es angebracht, sie in wasserlösliche Stoffe überzuführen. Als solche empfehlen sich die kristallisierten quartären Ammoniumsalze, welche nach der Reaktion eines N-N-disubstituierten basischen Isothiocyanats bzw. Carbodiimids mit p-Toluolsulfonsäure-estern erhalten werden⁴⁾:



Verschiedene p-Toluolsulfonate sind bei den dargestellten basischen Verbindungen beschrieben.

4) Sheehan J.C., Hlavka J.J.; J.org.Chem. 21 439 (1956/4).

L e b e n s l a u f

Am 29. Oktober 1927 wurde ich als Sohn des Diplomingenieurs Bernhard R o s s und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Stobbe, in München geboren.

Von 1934 bis 1939 besuchte ich die Volksschule an der Wilhelmstraße in München. Im Juli 1939 trat ich in die Gisela-Oberrealschule an der Arcisstraße über und bestand 1948 die Reifeprüfung. Der Schulaufenthalt war unterbrochen durch meine Einberufung zur Flak im Januar 1944 und handwerkliche Tätigkeit nach dem Kriege bis zum Wiederbeginn der Schule 1945.

Seit dem Wintersemester 1948 studiere ich Chemie an der Universität München und begann nach dem Diplomchemiker-Examen im Oktober 1953 mit der vorliegenden Arbeit.

München, im März 1957

